



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 14 264 C 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/18
C 08 F 220/14
C 08 L 33/10

②① Aktenzeichen: 198 14 264.1-43
②② Anmeldetag: 31. 3. 98
④③ Offenlegungstag: –
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 7. 99

DE 198 14 264 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Degussa-Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦② **Erfinder:**
Löhdén, Gerd, Dr., 63457 Hanau, DE; Belik, Pavel,
Dr., 63517 Rodenbach, DE; Dorn, Klaus, Dr., 63457
Hanau, DE; Schickel, Natascha, 63571 Gelnhausen,
DE; Träbing, Mauren, 63452 Hanau, DE; Schneider,
Georg, 63579 Freigericht, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**
EP 05 39 031 A1

⑤④ **Verbesserte Polymethacrylatplastisole**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung richtet sich auf verbesserte Polymethacrylatplastisole. PMMA-Plastisole des Standes der Technik besitzen hinsichtlich Lagerstabilität, Bruchdehnung und Viskosität sowie Gelierfähigkeit und Filmbildungseigenschaften Nachteile. Dadurch, daß PMMA-Emulsionspolymerisate mit Kettenlängen von > 2000000 g/mol zur Plastisolherstellung verwendet werden, gelangt man zu verbesserten Plastisolen. Verwendung der Emulsionspolymerisate zur Plastisolherstellung.

DE 198 14 264 C 1

Die Erfindung richtet sich auf neue Plastisole mit verbesserten Eigenschaften sowie auf die Verwendung von vorteilhaften Acrylharzmassen zur Herstellung der neuen Plastisole.

- 5 Plastisole stellen in der Regel zweiphasige Systeme dar, deren eine Komponente ein Kunststoff (Bindemittel) und die zweite ein geeigneter Weichmacher ist. Prinzipiell sind Bindemittel verschiedenster Kunststoffe denkbar, zur technischen Anwendung sind allerdings nur sehr wenige Kunststoffe gekommen. Die weitaus bedeutendste Klasse von Polymeren, die für diesen Zweck eingesetzt werden, leitet sich vom Polyvinylchlorid (PVC) ab. Aufgrund umweltrelevanter Gesichtspunkte ist der Einsatz von PVC jedoch bedenklich. Auch die Gefahr der Dioxinbildung im Brandfall und der damit in Zusammenhang stehenden Kontamination der Umgebung ist prohibitiv für den Einsatz von PVC.

- 10 Aus diesem Grund wird versucht Plastisole auf der Basis von Polyacrylaten herzustellen (vgl. DE-PS 934 498, FR-A 2,291,248, EP 0 774 483 A2).

Eine grundsätzliche Problem beim Einsatz der Polymethacrylatplastisole stellt ihre im Vergleich zu den PVC-Plastisolen ungenügende Lagerstabilität und Mechanik dar.

- 15 Die Verwendung von sprühgetrockneten Emulsionspolymerisaten auf PMMA-Basis nach dem Stand der Technik führt in Kombination mit handelsüblichen Weichmachern zu guten Gelier- und Filmeigenschaften, aber auch zu einer geringen Lagerstabilität – die Produkte gelieren schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur, was an einer Viskositätssteigerung zu erkennen ist.

- Das Problem der Lagerstabilität wird u. a. in EP 0 774 483 dadurch zu lösen versucht, daß man die mittlere Teilchengröße anhebt, indem man den für Plastisole üblichen Emulsionspolymerisaten gemahlene Suspensionspolymerisate zu-
20 setzt. Nachteil dieses Verfahrens ist der Umstand, daß eine höhere Teilchengröße zu einem erschwerten Gelieren des Plastisols führt, da die größeren Suspensionspolymerisate u. U. nicht mehr vollständig in der kurzen Zeit gelieren, die in der Technik gefordert ist. Die durch das unvollständige Gelieren hervorgerufene Inhomogenität der Filme bedingt eine ungenügende mechanische Eigenschaften in Bezug auf Zugfestigkeit (Reißfestigkeit) der entsprechenden Filme. Nicht zu unterschätzen ist der optische Nachteil dieser inhomogenen Filme bei der Generierung glatter Oberflächen. Für das Her-
25 stellen und Zerkleinern der Suspensionspolymerisate sind zudem zusätzliche Arbeitsschritte notwendig, die zu einer Verteuerung des Produktes führen.

- Von der Technik wird ebenfalls eine möglichst geringe Viskosität der Plastisole gefordert, um einerseits ein möglichst breites Spektrum der Verarbeitungstechniken und damit ein möglichst breiten Anwendungsbereich abzudecken und andererseits bei möglichst niedriger Temperatur verarbeitbar zu sein und erst bei einem Erwärmen und anschließendem
30 Abkühlen zu einem festen einheitlichen Film zu gelieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Plastisol zu finden, das es erlaubt, gute Filmeigenschaften und Gelierfähigkeit die zu guten Zugfestigkeiten und Bruchdehnungseigenschaften des Produkts führen mit einer akzeptablem Lagerstabilität und niedrigen Viskosität zu kombinieren.

- 35 Diese und nicht näher genannte weitere Aufgaben, die sich jedoch für den Fachmann in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik ergeben, werden erfindungsgemäß durch ein Plastisol des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Plastisole werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen 2 und 3 unter Schutz gestellt. Ansprüche 4 und 5 richten sich auf eine erfindungsgemäße Verwendung der Plastisole.

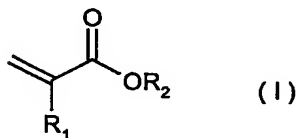
Dadurch, daß Plastisole aus Polymerisaten und/oder Copolymerisaten von Acrylaten hergestellt werden, welche

40

A) 20 bis 100 Gew.% Methymethacrylat,

B) 0 bis 80 Gew.% eines Acrylats der Formel I, das sich von Methymethacrylat unterscheidet,

45



50

worin

R₁ für Wasserstoff oder Methyl und

R₂ für einen linear oder verzweigten (C₁-C₁₈) Alkylrest steht.

- 55 C) 0 bis 40 Gew.% eines weiteren von A) und B) unterschiedlichen Monomeren

- D) 0 bis 40 Gew.% eines haftungsvermittelnden Monomeren
sowie einem mit den Polymerisaten und/oder Copolymerisaten verträglichen Weichmacher in Anteilen von 5 bis
400 Gew.-Teilen bezogen auf die Plastisole und noch anorganische Füllstoffe in Mengen von 0 bis 700 Gew.-Teilen
bezogen auf die Plastisole enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß das Molekulargewicht der Polymerisate
und/oder Copolymerisate der eingesetzten Acrylate > 200 000 g/mol ist, gelingt es äußerst vorteilhaft und dennoch
60 überraschend lagerstabile Plastisole mit einer geringen Viskosität herzustellen, die sich aufgrund der homogenen
Filmbildung bei der Gelierung durch gute mechanische wie optische Eigenschaften auszeichnen. Die Polymerisate
und/oder Copolymerisate lassen sich bevorzugt durch Emulsionspolymerisation herstellen.

- Der Stand der Technik beschreibt die Verwendung von Emulsionspolymerisaten bis zu einem Molekulargewicht von
65 2.000.000 g/mol (EP 0 539 031 A1). Für technisch übliche PMMA-Plastisole werden Emulsionspolymerisate eingesetzt, die ein deutlich geringeres Molekulargewicht (< 500.000 g/mol) aufweisen.

Im Stand der Technik sind Polymerisate und/oder Copolymerisate der eingesetzten Acrylate mit derart hohen Kettenlängen zur Herstellung von Plastisolen demnach bisher nicht beschrieben worden. Darüber hinaus war es zum Zeitpunkt

der Erfindungsgenese für den Fachmann keinesfalls naheliegend, daß durch die Verwendung von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten der Acrylate mit derart erhöhten Molekulargewichten die oben genannten vorteilhaften Plastisole erhalten werden können. Im Gegenteil wäre der Fachmann von der Vorstellung ausgegangen, daß eine Erhöhung des Molekulargewichts und damit der Kettenlänge der Polymeren zu einer Erhöhung der Viskosität der Plastisole führen würde. Dieses Verhalten konnte jedoch, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, in umgekehrter Weise beobachtet werden.

Unter normalen Umständen führt eine Erhöhung der Molekulargewichte bzw. Kettenlängen bei Lösungen oder Emulsionen von Polymeren zudem zu einer schnelleren Entmischung und damit schlechterer Lagerstabilität. Wider Erwarten steigt die Lagerstabilität der Plastisole bei Erhöhung der Kettenlängen der Polymere jedoch an. Bei den erfindungsgemäßen Plastisolen wird eine wesentlich geringere Entmischungstendenz beobachtet wie bei Plastisolen mit Polymerisaten des Standes der Technik.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Plastisolen Acrylate eingesetzt, worin der Rest R_2 des Acrylats der Formel I einen linearen oder verzweigten (C_1 - C_8)-Alkylrest umfaßt.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften der Plastisole erhält man, wenn das Molekulargewicht der Polymerisate und/oder Copolymerisate des eingesetzten Acrylats in den Plastisolen $> 3.000.000$ g/mol ist.

Ebenfalls beansprucht wird die erfinderische Verwendung der Polymerisate und/oder Copolymerisate der Acrylate mit einem Molekulargewicht von > 2000000 g/mol, bevorzugt $> 3.000.000$ g/mol, zur Herstellung von Plastisolen.

Die Kettenlängen der Polymerisate und/oder Copolymerisate der Acrylate wird durch die synthetisch machbare Kettenlänge begrenzt. Möglich erscheinen Kettenlängen von ca. 12000000 g/mol.

Unter linear oder verzweigtem (C_1 - C_{18})-Alkylrest versteht sich ein Umfang an Alkylresten, der angefangen bei Methyl über Ethyl bis hin zu einem 18-C-Atome umfassenden Radikal reicht. Mitumfassen sind auch sämtliche Bindungs-isomere, welche innerhalb der Gruppe denkbar sind.

Unter von A) und B) unterschiedliche Monomere versteht der Fachmann Styrol und seine Derivate, Vinylester wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester höherer Alkylsäuren, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und seine Ester, Olefine wie z. B. Ethen, Propen, Isobuten etc.

Unter den haftungsverbessernden Monomeren HM als Bestandteile der Polymeren seien solche radikalisch polymerisierbaren Monomeren verstanden, welche funktionelle Gruppen besitzen, die mit den Materialien, die beschichtet werden sollen, in Wechselwirkung treten können. Eine derartige Wechselwirkung kann z. B. durch Wasserstoffbrückenbildung, Komplexbildung, Dipolkräfte u. ä. zustande kommen, an denen in der Regel Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff beteiligt sind. Genannt seien als funktionale Gruppen die Amino-, insbesondere die Dialkylamino-, (cyclische) Amid-, Imid-, Hydroxy-, Oxy-, Carboxyl-, Cyano-Gruppe. Derartige Monomere sind an sich bekannt (vgl. H. Rauch Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 1, pp. 394-400, J. Wiley 1978; DE-A 25 56 080; DE-A 26 34 003).

Vorzugsweise gehören die haftungsverbessernden Monomere HM daher der Monomerklasse der stickstoffhaltigen Vinylheterocyclen mit vorzugsweise 5-Ringen neben 6-Ringen, und/oder der copolymerisierbaren vinyllischen Carbonsäuren und/oder der Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl- und der Aminoalkyl-substituierten Ester oder Amiden der Acryl- und Methacrylsäure an.

Als Stickstoff-heterocyclische Monomere HM seien insbesondere solche aus der Klasse der Vinylimidazole, der Vinyl lactame, der Vinylcarbazole und der Vinylpyridine genannt. Beispiele, die keinerlei Beschränkung darstellen sollen, für diese monomeren Imidazolverbindungen sind N-Vinyl-imidazol (auch Vinyl-1-imidazol genannt), N-Vinylmethyl-2-imidazol, N-Vinyl-ethyl-2-imidazol, N-Vinylphenyl-2-imidazol, N-Vinyl-dimethyl-2,4-imidazol, N-Vinylbenzimidazol, N-Vinylimidazolin (auch Vinyl-1-imidazolin genannt), N-Vinylmethyl-2-imidazolin, N-Vinylphenyl-2-imidazolin und Vinyl-2-imidazol.

Als Beispiele für Monomere, die sich von den Lactamen ableiten, lassen sich insbesondere Verbindungen wie die folgenden anführen: N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylmethyl-5-pyrrolidon, N-Vinylmethyl-3-pyrrolidon, N-Vinyläthyl-5-pyrrolidon, N-Vinyl-dimethyl-5,5-pyrrolidon, N-Vinylphenyl-5-pyrrolidon, N-Allylpyrrolidon, N-Vinylthiopyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinyl-diäthyl-6,6-piperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethyl-7-caprolactam, N-Vinyläthyl-7-caprolactam, N-Vinyl-dimethyl-7,7-caprolactam, N-Allylcaprolactam, N-Vinylcapryllactam.

Unter den Monomeren, die sich vom Carbazol ableiten, lassen sich insbesondere anführen: N-Vinylcarbazol, N-Allylcarbazol, N-Butenylcarbazol, N-Hexenylcarbazol und N-(Methyl-1-ethylen)carbazol. Unter den copolymerisierbaren vinyllischen Carbonsäuren seien insbesondere die Acryl- und die Methacrylsäure bzw. geeignete Salze derselben genannt.

Ferner seien die folgenden oxy- bzw. alkoxy-substituierten Alkylester der (Meth)acrylsäure angeführt:

2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Methoxy-ethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxy-ethyl(meth)acrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylmethacrylat, 2-(Ethoxyethyl-oxy)ethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-[2-(2-Ethoxy-ethoxy)ethoxy]-ethyl(meth)acrylat, 3-Methoxy-butyl-1-(meth)acrylat, 2-Alkoxy-methylethyl(meth)acrylat, 2-Hexoxyethyl(meth)acrylat.

Weiterhin seien die folgenden amins-substituierten Alkylester der (Meth)acrylsäure genannt:

2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 2-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-1-(meth)acrylat, 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-1-(meth)acrylat, 2-Morpholinoethyl(meth)-acrylat, 2-tert.-Butyl-aminoethyl(meth)acrylat, 3-(Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(Dimethylaminoethoxyethyl)-(meth)acrylat.

Als Vertreter der (Meth)acrylamide seien beispielsweise die folgenden Monomeren genannt:

N-Methyl(meth)acrylamid, N-Dimethylaminoethyl(meth)-acrylamid, N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, N-Isobutyl(meth)acrylamid, N-Decyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)2,2-dimethylpropyl]-methacrylamid, N-[2-Hydroxy-ethyl](meth)-acrylamid.

Die erfindungsgemäßen Plastisole enthalten an sich bekannte Weichmacher W in den dafür üblichen Mengen, beispielsweise für die PMMA-Plastisole (aber auch für PVC-Plastisole) üblichen Weichmacher, insbesondere Phthalsäureester, daneben Adipinsäure- und/oder Sebacinsäureester, chlorierte Paraffine, Trialkylphosphate, aliphatische oder araliphatische Polyester sowie sonstige polymere Weichmacher wie z. B. Harnstoffweichharze. (Vgl. H. K. Felger, Kunst-

stoff-Handbuch Bd. 1/1C, Kanser-Verlag 1985 sowie in H. F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplemental Volume pg. 568-647, J. Wiley 1989). Eine Auswahl geeigneter Weichmacher kann auch der DE-C 25 43 542 entnommen werden. Vorzugsweise kommen Weichmacher bzw. Weichmacherkombinationen infrage, die bei einer Lagerzeit der konfektionierten Plastisole über 3 Wochen bei 30°C einen Viskositätsanstieg unter dem zehnfachen speziell unter dem fünffachen Wert der Ausgangsviskosität ergeben. Besonders erwähnt seien das Dioctylphthalat, Diisodecylphthalat, Diethylhexylphthalat, Di-C₇-C₁₁-n-alkylphthalat, Triresylphosphat, Dibenzyltoluol (LIPINOL® T, Produkt der Fa. Hüls AG), 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-dibenzoat (Benzoflex® 354, Produkt der Firma Velsicol) und Benzyl-octylphthalat.

Weiterhin enthalten die Plastisole gewöhnlich noch an sich bekannte anorganische Füllstoffe in Mengen bis zu 700 Gew.-%. Genannt seien beispielsweise Calciumcarbonat (Kreide), Titandioxid, Calciumoxid, Perlit, gefällte und gecoatete Kreiden als rheologisch wirksame Additive, ferner ggf. Thixotropierungsmittel wie z. B. pyrogene Kieselsäure. Die Korngröße liegt meist im Bereich 5 bis 25 µm. Die Plastisole können anwendungsbedingt noch an sich bekannte Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Netzmittel, Stabilisatoren, Verlaufsmittel, Treibmittel in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Plastisole) enthalten.

Erwähnt sei z. B. Calciumstearat als Verlaufsmittel.

Die erfindungsgemäßen Plastisole sind für sämtliche Anwendungen geeignet, wie sie für PVC- oder PMMA-Plastisole vorgezeichnet sind. Als solche kommen insbesondere in Betracht Laufsichten für Bodenbeläge, freie transparente Folien, KFZ-Unterbodenschutz, Korrosionsschutz für Metalle, Zwischenschichten für Bodenbeläge (geschäumt), Tapeten, Kunststoff-Planen, Autohimmel, Armaturenbrettverkleidungen, Kronkorken.

Grundsätzlich eignen sich die vorstehend angegebenen Monomere, insbesondere Methylmethacrylat, ggf. auch die Monomeren der Gruppe B, zur Herstellung der Kern-Schale-Polymerisate.

Der Aufbau der Polymerisate und/oder Copolymerisate aus einem Kernmaterial und einem Schalenmaterial wird in an sich bekannter Weise durch eine bestimmte Verfahrensweise bei der Emulsionspolymerisation erhalten. Dabei werden die das Kernmaterial bildenden Monomeren in wässriger Emulsion in der ersten Verfahrensstufe polymerisiert. Wenn die Monomeren der ersten Stufe im wesentlichen auspolymerisiert sind, werden die Monomerbestandteile des Schalenmaterials unter solchen Bedingungen zu dem Emulsionspolymerisat zugegeben, daß die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der zweiten Stufe entstehende Polymerisat schalenförmig um das Kernmaterial herum gelagert.

In der ersten Polymerisationsstufe, in der das Kernmaterial entsteht, werden 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomer an anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Emulgiermitteln, wie Natriumlaurylsulfat, Alkylbenzolsulfonate, Oxäthylierungsprodukte alkylierter Phenole oder deren neutralisierte Sulfierungsprodukte, verwendet. Die Polymerisation wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C mit Hilfe wasserlöslicher Radikalbildner, wie Kalium- oder Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffperoxyd, ausgelöst. Vor Beginn der zweiten Polymerisationsstufe kann erneut Initiator zugesetzt werden, jedoch wird wenig oder gar kein zusätzliches Emulgiermittel in der Zweiten Stufe verwendet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, sie jedoch keinesfalls einschränken.

Die Emulsionspolymere werden durch spezielle Verfahren synthetisiert, die es erlauben, sehr hochmolekulare Produkte zu erhalten. Auf regelnde Zusätze wird verzichtet. Der Einsatz von Comonomeren wie oben beschrieben versteht sich für den Fachmann von selbst. Durch die Comonomerwahl können bestimmte Anforderungen der Technik noch verbessert werden.

Beispiel 1:

Herstellung der Emulsionspolymerisate

In den 5L Reaktor einer Apparatur (Rührer, Rückflußkühler, Dosierpumpe, Wasserbad, Stickstoffatmosphäre) wird 1383 g VE Wasser gegeben. Diese Vorlage wird unter Rühren durch das Wasserbad auf eine Innentemperatur von 73°C-75°C gebracht.

In einer ersten Dosierung von ca. 1-10 Minuten wird eine Emulsion folgender Zusammensetzung, die unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wurde, zur Vorlage gegeben: 141 g VE-Wasser; 4,4 g Disponil SUS IC® 875; 328,8 g Methylmethacrylat; 0,3 mL Natriumhydrogensulfid 5%ige Lsg.. Anschließend wird in den Reaktor ein Redox-System (2,3 mL Natriumperoxodisulfat 5%ige Lsg.; 1,5 mL Natriumhydrogensulfid 5%ige Lsg.) zugegeben, das die Polymerisation einleitet. Als sichtbare Folge der Dosierungen fällt die Innentemperatur stark ab, und steigt anschließend innerhalb von 2-20 Minuten über die anfängliche Innentemperatur von 73°C-75°C. Einem Anstieg von über 75°C-77°C ist durch eine Kühlung des Reaktors vorzubeugen.

Ist darauf folgend ein stärkerer Abfall der Innentemperatur durch eine fast vollständige Abreaktion der 1. Dosierung zu erkennen, wird eine zweite Emulsion folgender Zusammensetzung, die ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wurde, innerhalb von 1-10 Minuten zudosiert: 140,9 g VE Wasser; 4,4 g Disponil SUS IC® 875; 328,6 g Methylmethacrylat; 0,32 mL Natriumhydrogensulfid 5%ige Lsg.. Wieder sollte zuerst ein starker Abfall der Innentemperatur und ein anschließender Anstieg der Innentemperatur zu erkennen sein. Auch hier ist ein zu starker Temperaturanstieg von über 75°C-77°C zu vermeiden.

Fällt die Innentemperatur nach der fast vollständigen Abreaktion abermals sichtlich, wird die dritte Emulsion folgender Zusammensetzung (unter Stickstoffatmosphäre hergestellt) mit einer Dosiergeschwindigkeit von 55,4 g/Minute zugesetzt: 748,1 g VE Wasser; 23,2 g Disponil SUS IC® 875; 1745 g Methylmethacrylat; 1,68 mL Natriumhydrogensulfid 5%ige Lsg.. Nach Beginn der Dosierung ist abermals ein Temperaturabfall zu erkennen der allerdings schwächer als bei den vorangegangenen Dosierungen ausfällt. Eine eingesetzte Polymerisation der letzten Dosierung erkennt man an einem leichten Anstieg der Innentemperatur auf etwa 74°C-77°C nach 5-20 Minuten. Die Innentemperatur während dieser Dosierung ist, ggf. durch Kühlung, auf ca. 75°C zu halten. Nach der vollständigen Zugabe der Emulsion wird eine

DE 198 14 264 C 1

Nachreaktionszeit von 30 Minuten bei einer Wasserbadtemperatur von 75°C eingehalten. Das Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über eine Gaze 125 µm filtriert. Die Dispersion wird bei einer Ausgangstemperatur von 75°C sprühtrocknet werden.

Nach der obigen Vorschrift wurden vier unterschiedlich viskose Produkte hergestellt:

Produkt A: $\eta_{sp/c} = 250 \text{ g/cm}^3$

Produkt B: $\eta_{sp/c} = 995 \text{ g/cm}^3$

Produkt C: $\eta_{sp/c} = 1400 \text{ g/cm}^3$

Produkt D: $\eta_{sp/c} = 1780 \text{ g/cm}^3$

Beispiel 2:

Herstellung der Plastisole

Die Polymeren (Produkt A bis D) wurden mit Benzoflex 354® (Velsicol) und Füllstoff (Kreide) mit Hilfe eines Dispergators in einem Verhältnis gemischt, der der folgenden Tabelle zu entnehmen ist. Die Plastisolmassen wurden mit einer Rakel aufgetragen und 30 Minuten bei 140°C in einem Elektroofen geliert.

Untersucht wurde die Viskosität der Plastisolpasten, das optische Aussehen der gelierten Filme, die Weichmacherauswanderung aus dem Film. Ferner wurden Zugfestigkeit und Bruchdehnung der gelierten Filme gemessen. Die Daten sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1

	Produkt A	Produkt B	Produkt C	Produkt D	Vergl. 1	Vergl. 2
$\eta_{sp/c} [\text{cm}^3/\text{g}]$	300	995	1489	1780	250	300*
$M_w \cdot 10^{-3} [\text{g/mol}]$ (GPC/Polystyrolstandard)	880	3.450	6.630	9.300	560	-
Schichtdicke [µm]	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Gelierung 30 min/140°C	+	+	+	+	++	+
Viskos. [mPas]						
1h	27270	12890	11900	10090	9870	14360
1 Tag	51200	17600	13420	11200	12130	23010
2 Tage	59730	16670	15690	12200	13400	27050
3 Tage	59800	18870	15340	12020	13190	32200
6 Tage	59470	18330	15400	13890	14050	32710
Reißfest. [kg/cm²]	6	15	16	14	3	4
Bruchdehnung [%]	349	339	321	325	389	410

*:VZ des Suspensionspolymerisatanteils 250

++:Gelierung gelang erst vollständig bei 30 min 150°C

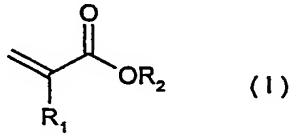
Vergleichsbeispiel 1 der Tabelle 1 zeigt ein reines Suspensionspolymerisat auf MMA-Basis mit einer VZ von 250. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug hier 15 µm.

DE 198 14 264 C 1

Vergleichsbeispiel 2 der Tabelle 2 zeigt ein gemischtes Polymerisat aus 60% Emulsionsp. (VZ = 300) und 40% Suspensionsp. (VZ = 250). Der mittlere Teilchendurchmesser betrug ebenfalls 15 µm.

Patentansprüche

1. Plastisole aus Polymerisaten und/oder Copolymerisaten von Acrylaten enthaltend
 - A) 20 bis 100 Gew.% Methylmethacrylat,
 - B) 0 bis 80 Gew.% eines Acrylats der Formel I, das sich von Methylmethacrylat unterscheidet,



- worin
- R₁ für Wasserstoff oder Methyl und
- R₂ für einen linear oder verzweigten (C₁-C₁₈)Alkylrest steht.
- C) 0 bis 40 Gew.-% eines weiteren von A) und B) unterschiedlichen Monomeren
 - D) 0 bis 40 Gew.-% eines haftungsvermittelnden Monomeren
- sowie einem mit den Polymerisaten und/oder Copolymerisaten verträglichen Weichmacher in Anteilen von 5 bis 400 Gew.-Teilen bezogen auf die Plastisole und noch anorganische Füllstoffe in Mengen von 9 bis 700 Gew.-Teilen bezogen auf die Plastisole **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molekulargewicht der Polymerisate und/oder Copolymerisate der Acrylate > 2000000 g/mol ist.
2. Plastisol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R₂ des Acrylats der Formel I einen linearen oder verzweigten (C₁-C₈)-Alkylrest umfaßt.
 3. Plastisol nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Polymerisate und/oder Copolymerisate der Acrylate > 3.000.000 g/mol ist.
 4. Verwendung von Polymerisaten und/oder Copolymerisaten von Acrylaten mit einem Molekulargewicht von > 2000000 g/mol zur Herstellung von Plastisolen.
 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Polymerisate und/oder Copolymerisate der Acrylaten > 3.000.000 g/mol ist.